JP 2192937

Manufacture of antibacterial film for wrapping food - by air spraying carrier containing silver onto extruded thermoplastic resin membrane, then applying pressure to laminate to base film.

Figure 1 is a comparison of their new technique to an existing technique (figure 2)

Key feature of patent includes the generation of a silver containing film <u>surface</u> that is antibacterial. We assume that the bacterial testing is done with E. coli as shown in the tables in the patent. In table the first line of data shows bacterial testing data for the new process, compared with the existing process (second line) compared to the control(third line). The organism counts are checked on days 0, 2, 4 and 7. The new process shows efficacy immediately to 7 days.

The silver coating is applied to the surface by preparing silver onto some vehicle (glass, talc, zeolite) and spraying on to the hot, molten polymer (low density polyethylene) that is pressed onto the base carrier sheet (nylon). The silver containing additive is prepared by treating any of the mentioned materials with silver nitrate, heating to dryness and grinding the resultant material to articles with diameters of 0.5 to 2 microns.

Metals that are mentioned in the patent include silver, copper and platinum.

19日本国特許庁(JP)

⑩特許出顧公開

母公開特許公報(A) 平2-192937

®int. Cl. ⁵

 @公開 平成2年(1990)7月30日

B 32 B 15/08 B 29 C 47/04

K 7310-4F 6660-4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

❷発明の名称 抗菌性フィルムの製造方法

倒特 夏 平1-64656

❷出 順 平1(1989)3月16日

700条明 者 油 Ħ 高 史 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 伊発 蚏 者 薛 m 金 男 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 00発 鲷 戸 者 祭 丈 夫 東京都台東区台東1丁目5番1号 · 凸版印刷株式会社内 伊発 蚏 者 坂一巻 **Ŧ** 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

旬出 題 人 凸版印刷标式会社 莫京都台京区台東1丁目5巻1号

男 福 書

し見男の名称

抗菌性フィルムの製造方法

2.特許量求の範囲

(1) 下ダイより押出された神融状態の熱可塑性樹脂 神融膜が基材フィルムと圧著、ラミネートされる までのエアーギャップ中に、自起梅融酸の基材フィルムと貼合される反対質に、抗菌性を有する会 葉を抵無、会後、高着等によって会質を付与した 低件体を吹きつけた後、浄却ロールと無圧ゴムロールにより圧着、冷却することを特徴とする抗菌 性フィルムの製造方法。

1.免明の評価な説明

く産業上の利用分野>

本見明は、抗国性を有するフィルムの製造法に関するもので、得られた根類体は製造性を有し、かつほぼまたは容易として食品を包装した場合には食品中 低生物を死滅又は減少させる効果があることから、食品、化粧品、医製品等 包装材料

及び医療用シーツ、手術衣等の衛生材料として使用される。

く従来の技術>

<解決しようとする問題>

この抗変性を有する金属を抵加した担待体をプラスチックフィルム変優に抵加する方法としては 従来値り込み法と独工法が取られていた。 値り込 み法とは、ポリエチレン、ポリプロピレン等 アラスチックに前記担持体を混合し溶解押出製験することにより前記担持体をプラスチック中に分数させる方法である。この場合、前記担持体を むほけ体層を出来るだけ薄くし、コストを下げるため、前記担持体必須出席と無い加出職を共押出し、表面に 5 ~10 m の前記担持体層を有する多層フィルムとして製験することも一般的に行われている。

短り込み方法では比較的容易に金属を必加した 性体必加フィルムが得られるが、最大の欠点は、 必加された前記但特体のほとんどがブラスチック 中に埋まり、抗体作用を十分に免罪せず、この効果が必要である。前記担特体の抗体を を取りた政生物と直接接触するか、水準を分更要が 金属イオンが政生物に作用することにより免疫が を取りたないないのである。前記とはないないないない。 を取りたないないである。 が取りたななないである。 が取りたななないである。 が取りたなななないである。 が取りたなななななないである。 のである。 のでる。 のである。 のである。 ので。 のである。 のである。 のである。 のである。 のである。 のである。 のである。 のである。 ので。 のである。 のである。 のである。 のでる。 ので。 ので。 のでる。 のでる。 のでる。 のでる。 のでる。 ので。 のでる。 のでる。 のでる。 のでる。 ので。 のでる。 ので。

また触り込み法では 180でから 300での高温界出質数するため、吸滤性が強い金属を抵加した基

その抗国効果を効率及く発尿させ、かつ包装材料として使用する上で十分なヒートシール独皮を保 計する抗菌機能を有するフィルムの製造方法を提 供することである。

くは題を解決するための手段>

本見明は、下ダイより押出された特敵状態の地可低性樹間溶散的、基材フィルムと圧者、ラミネートされるまでのエアーギャップ中に、基材フィルムと貼合される反対面に、抗菌性を有る企業をは多って金銭を付与した以下を決し、合力により圧者、冷却することを特徴とする抗菌性フィルムの製造方法である。

以下、本免明を固によって最明する。

第1回は本見明の製造方法の概略図であり、 絶可能性観測(I)が下ダイ切より溶散膜として押出されてから、基材フィルム(I)と、冷却ロール(I)及び加圧ゴムロール(I)により圧着ラミネートされるまでのエアーギャップ(下ダイと圧着点までの絶力のエアーギャップ(アダイと圧着点までの絶触)中に、金銭を抵加した抵持体のモエアーナイ

特体では、押出加工の熱により含水分が蒸気化し、 フィルム 免疫中酸剤れ現象を起こし易く防湿管 理が大変であった。

次に生工法とは、パインダー制度、 前記担待体、 将がら成る性工被をブラスチックフィルム上に性工し、前記担持体を付与する方法である。この性工法では生工制度厚さがほく(2~3 m)、前記担待体社子がフィルム表面上に類を出しあく、 抗体対反の点では有利にある。しかしながら、 包装付料として使用するに限しては、 ベースフィルムと前記担待体との密書が弱く、また、 ヒートシール独皮が弱いことから疑形態で使用出来すりはが限定され、汎用的には使用出来なかった。

く発明が解決しようとする無難>

本発明の目的は、以上の課題を解決するため、 然可型性概認に全職を認知した担持体を被り込む のではなく、 下ダイより押出された然可塑性組織 の複数製質に質配担持体を吹きつけた後圧者し、 冷却することにより、 熱可塑性組織のフィルムを 質層に質配担持体の一部が突き出た形で埋め込み、

フ切等により吹きつけた後、冷却ロール及び加圧 ゴムロールで圧着、冷却する。

本発明において無可要性機能移動類(I) は押出コーティング出来るものであれば、その観識方法がお 等に何らの限定も無いことは、その観識方法から 大きな特徴である。被り込み法においては、前記 担件体必須に伴う複融粘度の変化、高速引取性 低下等の問題から、本来押出加工性の良い低密と ポリエチレンが主な樹脂であるが、本発明におい ては、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエ チレン、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ピニル 共業合体、エチレンーアクリル酸共産合体、アイ オノマー、ポリエステル、ポリウレタン等が使用

また、番材フィルムにおいても尽いに限定されるものでなく、二輪延伸ポリプロピレン、ポリエステル、ナイロン、セロファン、及びこれらにポリ鬼化ピニリデンコートしたフィルム、さらには、低、アルミ情、及びこれら 機関体等が使用出来る。

段記憶特体はエアーナイフ等により吹きつけることから、粒子狂の細かい柏末形状が好ましく、0.5~2』程度の粒子径が望ましい。

次に会議を抵抗した担待体を処可包性観整のだ 融政に吹きつける方法は、前記租待体を一定量必 加した空気を、接触額値に対応するスリットを持 つエアーナイフ、又はエアーチャンパーより吹き つけるものである。押出コーチィングにおけるエ

〈実施例1>

第1回に示される単層押出装置を用い、ボリ塩化ビニリデンコート二軸延伸ナイロン(15g)からなる基材フィルム上に低密度ボリエチレン(以1-5.1、密度0.919)(以下LDPEと す)を40g厚さで 解押出ラミネートする。

このともの押出温度は、低密度ボリエチレンが

アーギャップ中でエアーを吹きつけた場合、溶散 酸 様れにより、貼り合せ時 シワの免生 PC と の見にれ等が発生するため、溶色性 EC に 出来るだけ小さくする必要があり、溶散質での エアー圧は 100mm Aq以下、好ましくは50mm Aq以下 とすることが包ましい。本発明においては、前足 と対体は治却ロールと加圧ゴムロールとの により筋可燃性倒動表面層に埋め込まれない。 吹きつけエアー圧力は小さくとも問題はない。

また、エアーギャップ中で、溶融酸にエアーを吹きつけると、溶散型質度が低下しる。特にエアーギャップ中に表質酸化され、それによって接着力が出る。それによっては四世となる。その状な場合には加熱エアーを用いることにより解消出来る。他ではポリエチンのとで接着力の低下は防止出来る。

<作用>

前紀旦持体の吹きつけ畳は多いほど得られたフ

熱で酸化される 320 でとした。さて、下ダイより低密度ポリエチレンが着材フィルム上に押出された収扱、反対関より限を協加したガラスをエアーナイフで吹きつけた。この銀を協加したガラスは、シリコンのメトキシドSI (OCEs)。を加水分解して得られたブルに硝酸銀熔板を抵加した後、加热して水分を高免させ、鏡越させることによってガラスを得て、それを微粉末 (粒子径 0.5~2 mm)に初砕したものである。この銀を抵加したガラスを吹きつけたときのエアー圧力は40meAq、ホットエアーの温度は一280で、吹きつけ豊は0-14 m/ m/ とした。

この観を返加したガラスが低密度ポリエチレン 表面上に吹きつけられた変後、反対思よりのなけ フィルムとを冷却ロールと加圧ゴールにより 圧 者、 体 印し、 様 を 低加したガラス を 低 密 成 で まり エチレ の 表面 単に埋め込み、 抗 個性を 有 製 級 と を 数 加 したガラスを 付 与 したフィルムを 製 級 な く 数 数 数 数 数 で きた。 変 質 質 質 で きた。

〈実施例2>

実施例 1 と同じ装置を用い、実施例 1 と同じ基 付フィルムの上に実施例 1 と同じ任意度ポリエチ レンを、実施例 1 と同じ年さと同じ存出温度で単 題得出ラミネートした。下ダイより任意度ポリエ チレンが基付フィルム上に押出された直接、反対 団より様を活加した型状デキストリンをエアーナ イフで吹きつけた。

このほを添加した世状デキストリンが任忠良ポリエチレン表面上に吹きつけられた直後、反対国よりの基材とを冷却ロールと加圧ゴムロールにより、圧者、冷却し、値を抵加した重状デキストリンを任忠皮ポリエチレンの表質層に埋め込み、狭

本却し、娘を感知したタルクを低密度ポリエチレン表面層に埋め込み、抗菌性を有する顔を抵加したタルクを付与したフィルムを製蔵した。製蔵状態は良好であり、免徴や設割れ等がなく、容易に製設できた。

< 比 2 例 1 >

上紀吹きつけ法により、得られたフィルムに対し、比較として、従来の扱り込み法として、共祥 出コーティングによるフィルムを製験した。

第2回のように実施列1と同じ基材フィルム(30の上に押出機のより実施列1と同じ昼密放ぶりエテレン(35x)とさらに押出機のより低密放ぶりエテレンと領を抵加したガラス3%(重量パーセント)を混合し、厚さ5xで共押出コーティングを行い、活材フィルム/LDPE35x/LDPE+3%額を抵加したガラス5x機成フィルムを存成した。 商、このとき、額を抵加したガラスの抵加量は、上記吹きつけ法によるフィルムと関係に0.14x/dである。

また、この低密度ポリエチレンの押出温度は、

個性を有する領を抵抗した単伏デキストリンを付与したフィルムを製設した。製菓状態は良好であり、免疫や観剤れ等がなく、容易に製設できた。

<実施例3>

実施例1と同じ装置を用い、実施例1と同じな 材フィルムの上に実施例1と同じ低密度ポリエチ レンを、実施例1と同じ年さと同じ押出温度で 層押出ラミネートした。 T ダイより低密度ポリエ チレンが基材フィルム上に押出された直後、 反対 調より類を添加したタルクをエアーナイフで吹き

この領を抵加したタルクは、領菌者によってタルクに領を抵加した後、政治末(粒子径 0.5~2 mm)に関砕したものである。 このタルクを吹きつけたときのエアー圧力は40mmAq、ホットエアーの遺皮は 280で、吹きつけ量は0.14 g / ㎡とした。

この観を抵加したタルクが低密度ポリェチレン 表面上に吹きつけられた直後、反対面よりの各材 とを律印ロールと加圧ゴムロールにより、任意、

320℃で行った。製製状態において、押出直接、製験出来たが、押出時間と共に免疫が増え、押出1時間後では、観割れが生じ、製製不可能となった。

< 比較例 2 >

銀毛製物した親状デキストリンを上記の比較例 1と同様に前記吹きつけ法により得られたフィルムに対する比較として、従来の減り込み法と共作出コーティングによって、フィルムを製練した。

押由温度等押出条件は、比較例1と同様である。 質度状態において、比較例1と同様に押出直接で は質膜は出来たが、押出時間と共に免泡および設 割れが発生し、製菓不可能となった。

'《比较何3》

銀を乗取したタルクを上記で 2 字列 1 と同様に、 終記吹きつけ住により得られたフィルムに対する 比較として、従来 彼り込み住と共評出コーティ ングによって、フィルムを製験した。

押出組度等押出条件は、比較例1と同じである。 製製状態において、比較例1と同様に、押出直接

では製鉄は出来たが、押出時間と共に免認および 観割れが発生し、製菓不可能となった。

くま無景イン

上紀実施例1、比較例1の2種類 フィルムを 用い、その抗菌効果を確認した。

典、金属を抵加した世界体を無抵加のフィルム、 すなわち、ブランクを製製した。

これは、各材KONy15mmにLDPE40mm を単層押出ラミネートしたフィルムであり、押出 温度等押出条件は、比較例1と同じである。

ムで10cm×15cmの大きさの気を作成し、 0.9%生 理食塩水50世と、指根値として大抵値(保存値株 番号: W3110) を選択法を10° 個/単に調整し、 充壌した。その後、経時的に採集し、袋内の生存 菌数を平板塗技法にて建想した。

その枯果を食しに示した。

(以下未白)

おける領を抵加したガラスの密度が増し、効率的 に領を添加したガラスの有する抗菌作用が働くの で、抗魔効果が強く得られた。

逆に、共拝出法によるフィルムは、領を抵加し たガラスの大部分が樹脂中に埋まり、その効果を ぬめている.

<実施例5>

- 次に、支施例2、比较例2の2種類のフィルム モ用い、その抗菌効果を確認した。

角、実施例もと同様に、ブランクフィルムを、 会議を延加した日神体を鉄道加のフィルムとして 用いた。

抗国効果の確認実験としては、実施例4と同様 の実験を行った。

その結果を変えに示した。

(日東石県)

抗傷効果の結果(生残症数: 位権/点)

	生 既 額 敢				
	直接	2 B &	488	7日後	
宋族贸	1.1 ×10°	10>	10>	10>	
比較例	1.0 ×10°	8.3 ×10°	9.2 × 10'	10 >	
ブラ ンク	1.2 ×10°	1.8 ×10°	9.7 ×10°	1.6 ×10°	

一級を添加したガラスを吹きつけ法で添加した型 膜フィルムと、共拝出法で添加した製設フィルム --- 抗傷効果の能認実験としては、上記作成フィル。 この抗腐効果を比較したところ、同じ活効量(0.14 ま/ば)にもかかわらず、抗菌効果に差があった。

> 表しより、どちらもブランクに対し、大狐国の 生残腐敗は減少傾向を示したが、その減少速度に は差があり、吹きつけ法による製器フィルムの方 が共拝出法による製設フィルムよりも早く選定程 界である10個/世以下に達した。

> これは、フィルム夏面上の望そ近知したガラス の状態の違いであり、フィルム虫面上に揺を込力 したガラスを吹きつけた方が、フィルム夏田上に

表 2 抗国効果の結果(生聚国数:単位個/ 14)

	. 生 残 額 飲			
	直接	288	4 B &	788
末施 例	9.7 ×10*	3.5 ×10°	10 >	10 >
比較例	1.3 ×10*	5.0 ×10*	6.6 ×10'	10>
ブラ ンク	1.1 ×10°	1.4 ×10°	1.3 ×10°	1.6 ×10'

報を抵加した難状デキストリンを吹きつけたで 抵抗した製菓フィルムと、共秤出注で抵抗した製 翼フィルムの抗傷効果を比較したところ、何じふ 加量(0.14g/d)にもかかわらず、抗菌効果に 差があった。

及2にみられるように、生鉄醤飲の減少傾向、 およびそれぞれのフィルムにおりでご及席数の抗 少温度の違いが、実施例(と同様にみられた。す なわち、吹きつけ住による虹波フィルムの方が、 共拝出法による製鉄フィルムより早く減定開界で ある10個/は以下に達した。

これは、実施例4と同じ理由による。すなわち、

フィルム表面上の銀を抵加した環状デキストリン 状態 違いで り、フィルム表面上に銀を抵加 した環状デキストリンを吹きつけた方が、フィル ム表面上における銀を抵加した環状デキストリン の密度が増し、効率的に銀を抵加した環状デキストリン トリンの有する狭備作用が働くので、鉄質効果が 強く得られた。

逆に、共押出法によるフィルムは、銀を必加した難状デキストリンの大部分が、観覧中に埋まり、 その効果を頼めている。

<実施例6>

さらに、実施例3、比較例3の2種類のフィルムを用い、その状質効果を確認した。

角、実施例 4 と関様に、ブランクフィルムを、 金属を抵加した世界体を無抵加のフィルムとして 用いた。

次国効果の確認実験としては、実施例4と開始 の実験を行った。

その結果を表るに示した。

いであり、フィルム表面上に銀を抵加したタルクを吹きつけた方が、フィルム表面上における銀を抵加したタルクの密度が増し、効率的に低を抵加したタルクの有する狭置作用が強くので、鉄道効果が強く得られた。

逆に、共伴出住によるフィルムは、観を抵抗したタルクの大部分が観路中にほまり、その効果を集めている。

〈実施例7〉

実施例1と同じ装置を用い、実施例1と同じ基 材フィルム上に、実施例1と同じ低密度ポリエナ レンを同じ条件で押出ラミネートする。

ここで、下ダイより任意皮ボリエチレンが、高 材フィルム上に押出された皮肤、反対解より、銀 ゼオライト(商品名ゼオミック:何シナネンニュ ーセラミック製)モエアーナイフで吹きつけた。

このときの前記エアー圧力は、 $40 \cos 4q$ 、ホットエアーの選択は 280 で、吹きつけ登は、0.14 ϵ / 耐とした。

この観ぜオライトが低密度ポリエチレン表質上

表 3 抗智效果の結果(生気質数: 位個/㎡)

	生 長 雷 散			
	直 後	2日数	4日後	788
大族門	1.4 ×10°	7.1 × 10*	10 >	10>
比較例	1.6 ×10*	8.4 ×10°	4.8 ×10*	10>
ブラ ンク	1.1 ×10°	1.5 × 10°	9.0 ×10*	1.3 ×10°

> 表 2 にみられるように、生残腐敗の現象傾向、 およびそれぞれのフィルムにおける生残腐敗の従 少速度の違いが、実施例 4 と同様にみられた。す なわち、吹きつけ佐による製験フィルムの方が、 共拝出佐による製験フィルムより早く固定履界で ある10個/祖以下に達した。

これは、実施例 4 と同じ理由による。すなわち、 フィルム表面上の領を抵加したタルクの状態 違

に吹きつけられた変数、反対質よりの基材フィルムとを冷却ロールと加圧ゴムロールにより、 圧着、冷却し、 観ぜオライトを低密皮ボリエスレンの表質器に埋め込み、抗菌性を有する銀ゼオライトを付与したフィルムを製製した。 製設状態は、 良好であり、免孢や膜割れ等がなく 客具に製錬出来た。

< H 00 01 4 >

実施例 7 で用いた銀を低加したゼオライトを、 類記実施例 7 の比較として、比較例 1 と同様の条件で、従来の減り込み住と共作出コーディングに よるフィルムを製験した。

角、このとき、様ゼオライトの抵加量は、実施例7と関様に0.14g/dである。

製験状態は、押出直後、製験出来たが、押出 時間と共に免認が増え、押出155に後では、設割れが生じ、製験不可能となった。

< 実施例8 >

次に上記、実施例で、比較例もの2種類のフィルムを用い、そ | 抗菌効果を確認した。

角、銀ゼオライト製品加フィルムのブランクと

して、実施例1と同じ構成で、任密皮ボリエチレンに会属を抵加した抵持体の無抵加フィルム 単層押出ラミネート品を用いた。

ブランク 押出温度等押出条件は、実施例1と 関係である。

抗傷効果の確認実験としては、実施例4と同様の実験を行った。

(以下余白)

そ 枯葉を臭るに示す。

表《 抗菌勃果 结果(生质菌数: 位值/点:

	生 摂 羅 散			
	推 铁	2 日後	488	7日数
发施例 7	9.0110	10>	10>	10>
比较何4	1	4.9110		
ブランク	1.0x10°	2. ix10 °	1.3110*	1.1210

銀ゼオライトを吹きつけ佐による製鋼フィルムと共存出佐による製鋼フィルムの抗菌効果を比較したところ、同じ低加量(0.14g/ゴ)にもかかわらず、その抗菌効果に並があった。

表もより、どちらもブランクに対し、大路雷の 生残国数は、減少傾向を示したが、その減少速度 に並があり、吹きつけ住による製験フィルムの方

が共拝出法による製設フィルムよりも早く、資定 限界である10個/世以下に達した。

これは、実施例(と同じ理由によるもので、表面に出ている版でようイトの状態の違いで、つまり、フィルム表面上に版ゼオライトを吹きつけた方が、表面上における版ゼオライトの密皮が増し、効率的に版ゼオライトの有する抗菌作用が働き、そのため抗菌効果が低く得られた。

また、逆に、共存出法によるフィルムは、必須 された親ゼオライトの大部分が顧踪中に理まり、 その効果を頼めている。

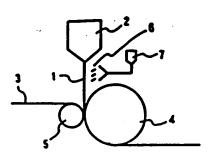
<発明の始長>

従来の共存出法による製験法よりも、本発明の会員を抵加した抵待体を直接、エアーナイフでフィルム表面に吹きつけ、冷却ロール、加圧ゴムロールで圧着、冷却し、製験する方法のほうが、有効に会員を抵加した抵持 の有する抗菌作用が得られ、また、製験道程においても、免担製剤れらなく良好であった。

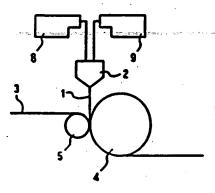
4. 個質 編 女皇明

第1回は、本発明の製造方法の説明図、第2回 は、比較例の製造方法の説明図である。

> 特 市 出 職 人 凸 版 印 期 株 式 金 社 土 成 本 和 未 他 来 和 夫



第1因



第 2 图